

Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co 接合のトンネル磁気抵抗効果Tunnel Magnetoresistance in Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co Junctions

森山貴広・三谷誠司・高梨弘毅

東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

T. Moriyama, S. Mitani, and K. Takanashi

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Ferromagnetic tunnel junctions (MTJs) in which a thin MgO seed layer was inserted between Fe bottom electrode and MgF<sub>2</sub> insulating barrier were fabricated through the use of molecular beam epitaxy. The structure and tunnel magnetoresistance (TMR) were investigated for Fe (200 Å)/MgO (5 Å)/MgF<sub>2</sub> (20 Å)/Co (200 Å) junctions. RHEED observation suggested that an MgF<sub>2</sub> layer deposited at room temperature was in amorphous or nanocrystalline state. The TMR ratio observed for a typical MTJ with barrier height of 1.6 eV was 1.8 % at 4.2 K and decreased with increasing temperature, down to 0.7 % at 293 K. It was found that the bias dependence of TMR shows a strong asymmetric feature, in contrast to conventional MTJs with amorphous alumina barriers.

**Key words:** tunnel junction, TMR, MgF<sub>2</sub>, MgO, seed layer, bias voltage dependence

## 1. はじめに

絶縁層を強磁性金属で挟んだ構造を有する強磁性トンネル接合の研究が磁気センサーや磁気ランダムアクセスメモリー(MRAM)などへの応用を目指して精力的に行われている。通常、強磁性トンネル接合には絶縁体としてAl酸化物が用いられており、50%近いトンネル磁気抵抗(TMR)比が得られている<sup>1-3)</sup>。しかし一方で、Al酸化物の絶縁層はアモルファス構造を有するため、接合の電子構造のモデル化が容易ではなく、TMR効果のメカニズムを論じる上でしばしば障害となっている。

また、TMRの大きさは強磁性体と絶縁層の界面での伝導電子のスピンの分極率に依存すると考えられており、スピンの分極率は絶縁層の物質によって、その符号も含めて大きく変化し得ることが指摘されている<sup>4-6)</sup>。このようなことからTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>5)</sup>、HfO<sub>2</sub><sup>7)</sup>、MgO<sup>8)</sup>、AlN<sup>9)</sup>などAl酸化物以外の絶縁体を用いた研究が近年試みられ、Fe/MgO/CoFeでの70%を超えるTMRやTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いた場合のスピンの分極率の符号の反転などが大きな注目を集めている。

最近、我々はMgF<sub>2</sub>を絶縁体マトリクスに用いたグラニューラー薄膜がAl酸化物を用いた場合より大きなTMRを

示すことに着目し<sup>10)</sup>、MgF<sub>2</sub>を用いたトンネル接合の作製を試みた<sup>11)</sup>。Fe/MgF<sub>2</sub>/Co接合では、Fe上のMgF<sub>2</sub>の濡れ性が悪くMgF<sub>2</sub>絶縁層にピンホールが生じたが、FeとMgF<sub>2</sub>の間に薄いMgOシード層を挿入することによりピンホールの形成を抑制することが出来ることを見出した。フッ化物を絶縁体に用いたトンネル接合は、これまでに報告が無く興味を持たれる。ただし、Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co接合ではMgOシード層がスピン依存トンネル効果に及ぼす影響を無視できないため、特性改善のための構造の最適化のみならず絶縁層の2層構造を考慮した磁気伝導特性の基礎的評価が不可欠である。

本研究では、Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co接合の基本的特性の評価として、その構造と磁気抵抗特性を調べた。また、2層の絶縁層を有することの影響についての考察も行った。なお、今回作製した試料については、接合抵抗に多少のばらつきがみられた。このため、比較的接合抵抗が大きく電圧特性や温度依存性が系統的に評価できる試料を典型試料として選び、それぞれの評価を行った。

## 2. 実験方法

Fig. 1に作製したトンネル接合の模式図を示す。試料作製にはロードロック室を装備した超高真空蒸着装置を用いた。到達真空度は約 $3 \times 10^{-10}$  Torrであり、下部電極(Fe)および上部電極(Co)は電子ビーム(EB)蒸着法でメタルマスクを用いて幅0.5 mmの十字パターン(接合面積: 0.25

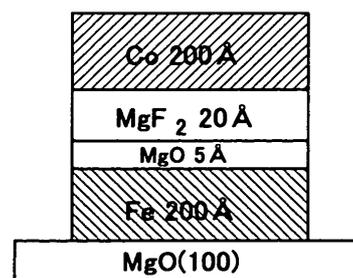


Fig. 1 Schematic illustration of the sample.

mm<sup>2</sup>) に室温で成膜した。設定膜厚は Co, Fe 電極共に 200 Å とし, 蒸着速度は 0.3 Å/sec とした。なお, Fe 電極は結晶性および平坦性の改善のため成膜後 200 °C でアニールを行った。MgO シード層は Fe 電極上に Mg を EB 蒸着法により室温で成膜した後, ロードロック室内で 30 秒間プラズマ酸化することにより形成した。その際の酸化条件は, 投入電力 10 W, アルゴン-酸素混合ガス圧 4 Pa, 酸素分圧 0.8 Pa である。MgF<sub>2</sub> 層は MgO 層の形成に続いて, クヌーセンセルを用いて室温で 20 Å 成長させた。この際の成膜速度は 0.2 Å/sec である。なお, マスク交換はチャンパー内で連続的に行っており試料作製中の大気暴露は無い。また, これとは別にトンネル接合各層の結晶構造の評価を行うために同じ条件で MgO(100)/Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co の 4 層膜を作製し, *in-situ* での RHEED 観察を行った。磁化測定はトンネル接合作製時に同一基板内に得られた磁化測定用試料(4 mm × 4 mm)を用いて SQUID 磁束計により行い, 電流-電圧特性および磁気抵抗効果は, 直流四端子法を用いて測定した。これらの測定は 4.2 K, 77 K, 室温でそれぞれ行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 2(a)-(c)に MgO(100)/Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co 4 層膜の成膜中に得られた RHEED パターンを示す。Fig. 2(a)は MgO(100)上に Fe 200 Å を成長させ 200 °C でアニール後の bccFe(100)表面のパターンである。Fe は MgO 基板上でエピタキシャル成長しており, 比較的平坦な単結晶表面を反映した鮮明なストリークが観察され, MgO(100)面内で MgO[001]//Fe[011]の方位関係を有している。なお, bcc 基本格子からの回折に加えて, それらの間にもストリークが見られるが, これは Fe の清浄表面が 2×2 に再配列していることによるものであると考えられる<sup>12)</sup>。Fig. 2(b)は, Fe 上に作製した MgO 5 Å の表面のパターンである。プラズマ酸化により形成された MgO 層は Fe 上にエピタキシャル成長していることが分かる。しかしながら回折パターンがストリーク状からスポット状に変化したことから MgO の表面の平坦性は Fe 表面に比べて劣化していることが分かる。この MgO シード層上に成長させた MgF<sub>2</sub> では明瞭なパターンが観察されず, 成膜時の基板温度が低いためアモルファスまたは微結晶になっているものと考えられる。次に, Fig. 2(c)に Co 表面のパターンを示す。室温での成長では MgF<sub>2</sub> の結晶配列の乱れに伴い Co 層も多結晶として成長していることが分かる。

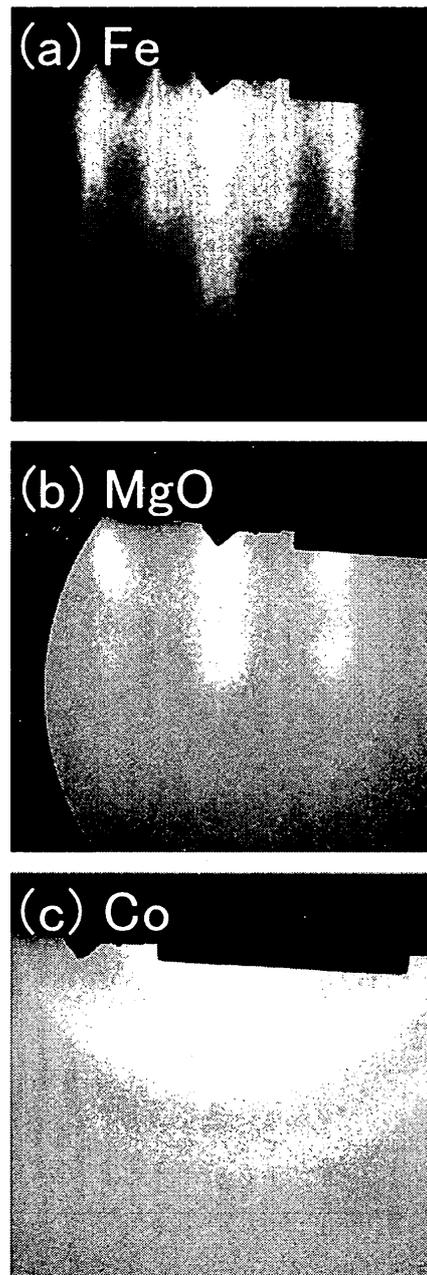


Fig. 2 RHEED patterns taken for an Fe (200 Å)/MgO (5 Å)/MgF<sub>2</sub> (20 Å)/Co (200 Å) film grown on a MgO (100) substrate along the MgO[001] azimuth. (a)-(c) correspond to the surface of the Fe bottom electrode, the MgO seed, and the Co top electrode, respectively.

Fig. 3(a)(b)にそれぞれ Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co トンネル接合の 4.2 K での磁化曲線と磁気抵抗曲線を示す。磁化曲線は二段ループを示しており Fe 電極と Co 電極に保磁力差が生じていることが分かる。印加磁場 1 kOe において試料の磁化はほぼ飽和している。一方, -100 Oe ~ -200 Oe の領域には, 磁化が 0 に近い負の値を示している部分が見られる。この部分では, 保磁力の小さい Fe 層の磁化ベクトルが先に反転し Fe 層と Co 層の磁化ベクトルが互いに反平行に近い配列となっていると考えられ, 磁気抵抗曲線

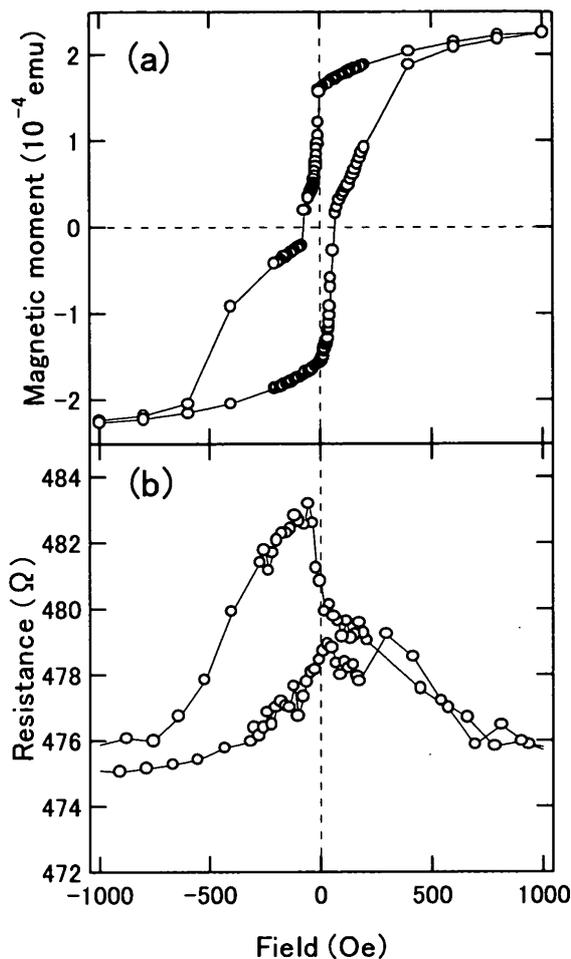


Fig. 3 (a) Junction resistance and (b) normalized magnetization at 4.2 K as functions of the applied magnetic field for an Fe (200 Å)/MgO (5 Å)/MgF<sub>2</sub> (20 Å)/Co (200 Å) MTJ. The bias voltage for the resistance measurement was 10 mV.

が最大値を示すことが推測される。実際、Fig. 3(b)に示した磁気抵抗曲線は磁化曲線とある程度良い対応関係を示しており、

$$\text{TMR} = (R_{AP} - R_P) / R_P \quad (1)$$

(ここで、 $R_P$ ,  $R_{AP}$ はそれぞれ磁化が平行および反平行のときの抵抗値)で定義される TMR 比は 1.8 % である。しかしながら、磁気抵抗曲線は最大値近傍が平坦になっておらず、磁化の完全な反平行状態は実現していないことを示している。また、磁化曲線は Co 層の磁化過程が全体的に負の磁場方向にシフトしているため正の磁場の領域では保磁力差が不明瞭となっており、これを反映して磁気抵抗曲線は磁場に対して非対称性の強いものとなっている。このことより、Co 層に一方向性の磁気異方性が誘導されていることが示唆される。その原因は明らかになっていないが、本試料は表面保護層を有していないため、200 Å の Co 層表面における酸化物の生成による交換結合が可能性の一つとして考えられる。

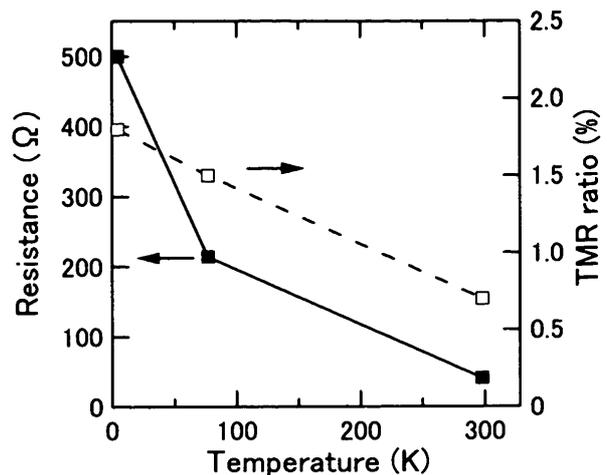


Fig. 4 Temperature dependence of the junction resistance and TMR ratio for an Fe (200 Å)/MgO (5 Å)/MgF<sub>2</sub> (20 Å)/Co (200 Å) MTJ.

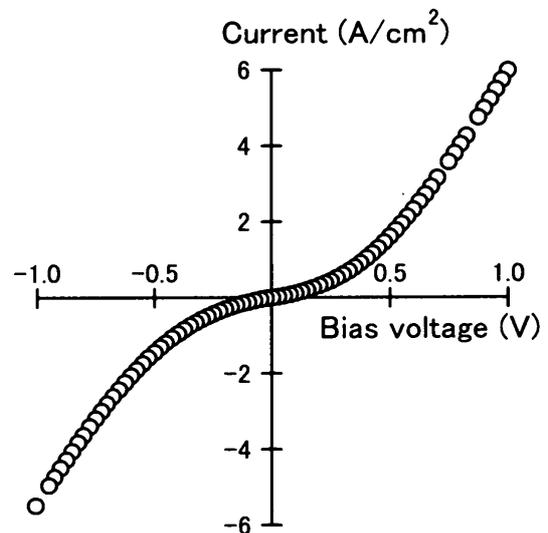


Fig. 5 Current-voltage (I-V) characteristics at 4.2 K for an Fe (200 Å)/MgO (5 Å)/MgF<sub>2</sub> (20 Å)/Co (200 Å) MTJ. The current direction from Fe to Co corresponds to the positive bias.

Fig. 4 に接合抵抗と TMR 比の温度依存性を示す。接合抵抗は温度が高くなるに従い急激に減少している。抵抗の温度依存性が大きいのは、絶縁体中にイオン欠陥などを含むことにより、それが欠陥準位となり、これらの欠陥準位から電子が熱的に励起されることが原因である可能性が考えられる<sup>13)</sup>。また、TMR 比も同様に温度が高くなるに従い減少しているが、接合抵抗に比べると緩やかな変化である。77 K および室温での磁化測定は温度上昇によって保磁力差が小さくなっていることを示しており、このことも TMR の温度変化に寄与しているものと考えられる。

Fig. 5 に印加磁場 1 kOe での、すなわち Fe および Co 電極の磁化が互いに平行の場合の 4.2 K における電流-電圧特性を示す。非対称な構造を有する絶縁層であるにも

関わらず、原点に対してほぼ対称であることから、 $\text{MgF}_2$ 層と $\text{MgO}$ 層の障壁高さの差の影響は少なく、絶縁層の実効的な障壁高さはおおそ対称的であると見なせるものと考えられる。Simmonsのトンネル電流の理論式<sup>14)</sup>を測定結果にフィッティングした結果、完全な一致には至らなかったが、目安となる値として、障壁高さ約 1.6 eV、障壁厚さ約 16 Å が得られた。絶縁層の設定膜厚は $\text{MgO}$  5 Å と $\text{MgF}_2$  20 Å を合わせて 25 Å であり、フィッティングにより求めた障壁厚さは設定膜厚より 9 Å 下回る結果となった。これは、 $\text{MgF}_2$ 表面が平坦ではないために、絶縁層の薄いところにおいて主にトンネル効果が生じている為であると考えられる。

Fig. 6 に 4.2 K における TMR 比のバイアス電圧依存性を示す。上部電極(Co)から下部電極(Fe)へ電子がトンネルする場合を正バイアスとした。グラフはバイアス方向に対して著しく非対称な形をしている。正バイアス領域では TMR 比はバイアス電圧に対して急激に減少し 300 mV でほぼ 0 となり、興味深い事に、さらにバイアス電圧を上げていくと再び TMR が現れ、一定値を保つようになる。一方、逆バイアス、すなわち電子が下部電極(Fe)から上部電極(Co)にトンネルするときには、TMR 比はバイアス電圧に対して比較的緩慢に変化し、約 300 mV で半減しており、500 mV を越えると TMR 比はほぼ一定になる。通常の Al 酸化物を絶縁層に用いた場合には、このような著しい非対称性を有する TMR 比のバイアス依存性は観測されておらず、ほとんどの場合 TMR 比はバイアスの増加に対して減少するのみである。Sharma らは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の 2 層

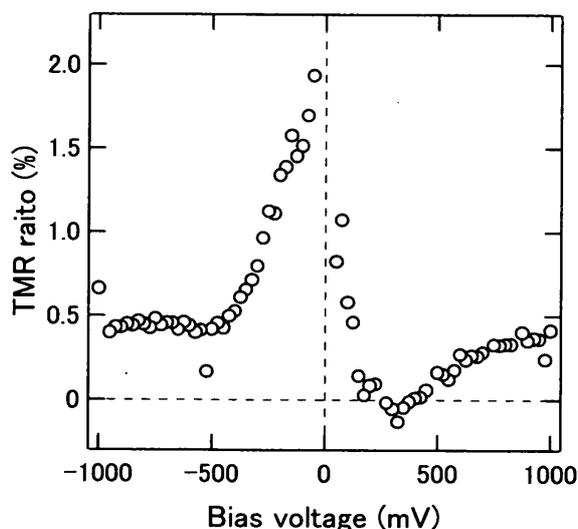


Fig. 6 Bias voltage dependence of the TMR ratio at 4.2 K for an Fe (200 Å)/MgO (5 Å)/MgF<sub>2</sub> (20 Å)/Co (200 Å) MTJ.

からなる絶縁層を用いた場合に、それぞれの界面におけるスピン状態密度を反映した非対称性の強い TMR 比のバイアス依存性が現れることを報告している<sup>5)</sup>。本研究の Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co 接合も MgO と MgF<sub>2</sub> の 2 層の絶縁層を有しており、このことが非対称なバイアス依存性の原因となっている可能性がある。また、Mg の酸化が Fe 層にまで及んでいる可能性や未酸化の Mg が界面に残っている可能性も考えられるため、これらの界面が TMR のバイアス依存性にどの様に寄与しているかについては、今後 MgO 層のみの試料や、酸化条件と MgO 層および MgF<sub>2</sub> 層の厚さを系統的に変化させた試料についても測定を行い比較検討する必要がある。

#### 4. まとめ

Fe/MgO/MgF<sub>2</sub>/Co 接合を作製し、その構造と磁気抵抗特性を調べ以下の結果を得た。

(1) RHEED 観察の結果、bccFe(100)面上で MgO シード層はエピタキシャルに成長していることが分かった。また、MgO 層上に室温で成長した MgF<sub>2</sub> はアモルファスまたは微結晶となっていることが示唆された。

(2) 上下電極の保磁力差の存在を示す磁化曲線が得られ、磁気抵抗曲線との良い対応関係がみられた。

(3) 接合抵抗は温度上昇に伴い急激に減少した。また、TMR 比は 4.2 K において 1.8 % であり、温度上昇に伴い減少したが、その変化は接合抵抗の温度変化と比べると緩やかであった。

(4) TMR 比はバイアス電圧の方向に対して著しい非対称性を示し、さらに MgF<sub>2</sub>/Co 界面から Fe/MgO 界面へ電子がトンネルするときには、300 mV 付近のバイアス電圧において TMR が極小を示した。

#### 文 献

- 1) X.F. Han, T. Daibou, M. Kamijo, K. Yaoita, H. Kubota, Y. Ando, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L439 (2000).
- 2) S.S.P. Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O'Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner, and W.J. Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **85**, 5828 (1999).
- 3) S. Cardoso, P.P. Freitas, C. de Jesus, and J.C. Soares: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6058 (2000).
- 4) J.M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaures: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4288 (1999).
- 5) M. Sharma, S.X. Wang, and J.H. Nickel: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 616 (1999).

- 6) Y. Tsybal and D.G. Pettifor: *J. Phys. Condens. Matter.*, **9**, L411 (1997).
- 7) C.L. Platt, B. Dieny, and A.E. Berkowitz: *J. Appl. Phys.*, **81**, 5523 (1997).
- 8) M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C.M. Boubeta, J.L. Costa-Kramer, J.V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J.M. de Teresa, L. Morellon, M.R. Ibarra, F. Guell, F. Peiro, and A. Cornet: *J. Appl. Phys.*, **79**, 1655(2001).
- 9) Chih-Huang Lai, Lien-Chang Wang, Hua-Ching Tong, Bill Crue, and Zhupei Shi: *J. Magn. Magn. Mater.*, **198**, 170 (1999).
- 10) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, and H. Fujimori: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **24**, 571(2000).
- 11) S. Mitani, T. Moriyama, and K. Takanashi: *J. Appl. Phys.* (to be published)
- 12) H. Oka, A. Subagyo, M. Sawamura, K. Sueoka, and K. Mukasa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4334 (2001).
- 13) J. Zhang and R.M. White: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6512 (1998).
- 14) J.G. Simmons: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).

2001年10月09日受理, 2002年1月17日採録